Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Universität München (Dir. Prof. Dr. Kranz)
Technische Abteilung (Vorstand Prof. Dr. Falck)

Neuere Untersuchungen über den Vulkanisationsvorgang, insbesondere über die Beziehung von Kesseldruck und Porenbildung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

verfaßt und einer

Hohen Medizinischen Fakultät der Bayerischen
Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Erich Löffler
Zahnarzt aus Reibersdorf über Zittau/Sa.

München 1939

Druck: Buchholz & Weißwange, Verlagsbuchhandlung
Berlin-Charlottenburg 2.

Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Universität München (Dir. Prof. Dr. Kranz)
Technische Abteilung (Vorstand Prof. Dr. Falck)

Neuere Untersuchungen über den Vulkanisationsvorgang, insbesondere über die Beziehung von Kesseldruck und Porenbildung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

verfaßt und einer

Hohen Medizinischen Fakultät der Bayerischen
Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Erich Löffler
Zahnarzt aus Reibersdorf über Zittau/Sa.

München 1939

Druck: Buchholz & Weißwange, Verlagsbuchhandlung
Berlin-Charlottenburg 2.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Bayer. Ludwig-Maximalians-Universität zu München

D 19

Referent:
Prof. Dr. Falck

Tag der mündlichen Prüfung:
27. Mai 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit ist veröffentlicht
im Korrespondenzblatt für Zahnärzte, März/April 1939.

Der Kautschuk nimmt heute durch seine einfache Verarbeitungsweise immer noch eine Vorrangstellung unter den Werkstoffen in der Zahnheilkunde ein. Wenn dennoch nach neuen Werkstoffen gesucht wird, ich nenne nur „Paladon", „Neohekolith" und „Gingivist", so ist die hauptsächliche Ursache darin zu suchen, daß die Verarbeitung des Kautschuks mit Nebenerscheinungen verbunden ist, die nachteilig für seine Verwendung in der Zahnheilkunde sind. Es sei dem Ziel dieser Arbeit entsprechend nur auf die Formveränderung und Porenbildung hingewiesen. Wie dieser Nachteil zu mindern oder ganz zu beseitigen ist, sind schon von allen möglichen theoretischen und praktischen Erkenntnissen ausgehend, Versuche angestellt worden, die sich — angefangen vom Abdrucknehmen im Munde des Patienten über den ganzen Arbeitsgang eines Kautschukersatzstückes bis zum Polieren der fertigen Prothese und deren Saugfähigkeit — erstrecken. Erfahrungsgemäß entstehen die häufigsten Fehler über Formveränderung und Porenbildung durch den Vorgang der Vulkanisation, weil dabei der Kautschuk den verschiedensten chemischen und physikalischen Einflüssen ausgesetzt wird.

In eigenen Versuchen habe auch ich mich mit der Kautschukvulkanisation befaßt, und es hat sich herausgestellt, daß bei der Vulkanisation nicht nur eine bestimmte Temperatur, sondern auch ein entsprechender Druck erforderlich ist. Eine Vulkanisation im offenen Glyzerinbade, wie sie Gysi beschreibt (Schw. V. f. Z. 1921, 2, 99), ist also, wie später noch bewiesen wird, nicht möglich. Im Verlaufe meiner Arbeit wurden auch verschiedentlich Betrachtungen und Versuche notwendig, die sich weniger mit der Formveränderung und Porenbildung des Kautschuks befassen, sondern Aufschluß über das Wesen des Vulkanisationsvorganges selbst verschaffen.

Die Vulkanisation beginnt mit einem Additionsprozeß, bei dem sich das Schwefelmolekül S_8 nach erfolgter Thermolyse, d. i. Spaltung durch Wärme, in S_2 umgewandelt hat und zunächst an das Kautschukmolekül nach der Formel $(C_5H_8)n+S = (C_5H_8)nS$ anlagert. Durch diese einfache Anlagerung entstehen keine Nebenstoffe, durch deren Nachweis der Eintritt der Vulkanisation fest-

gestellt werden könnte. Man sollte aber annehmen (Memmler), daß der Additionsprozeß mit Wärmeentwicklung verbunden ist, durch deren Nachweis der Eintritt der Reaktion und damit der Beginn der Vulkanisation bestimmt werden könnte. Eigene Versuche wurden deshalb notwendig, über deren positive Ergebnisse ich an anderer Stelle berichte.

Gysi stellt in seinen Untersuchungen fest, daß unterhalb der Temperatur von 154° C der Additionsprozeß vorherrscht, weil er bis zu dieser Temperatur wohl einen Vulkanisationsvorgang sah, aber keine Schwefelwasserstoffbildung nachweisen konnte. Mit der Temperatur von 154° C treten nach Gysi die ersten Schwefelwasserstoffblasen auf, zu deren Nachweis er sich folgender Versuchsanordnung bediente:

Er füllte einen Metallkessel mit Glyzerin und fixierte im Kessel Kautschukversuchsstückchen zwischen Aluminiumblättchen. Aus dem Metallkessel ragte ein Steigrohr heraus. Beim Erwärmen des Kessels zeigten sich bei einer Temperatur von 154° C die ersten

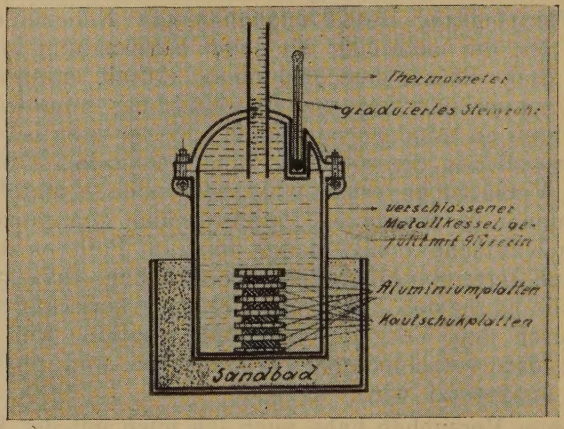


Abb. 1.
Metallgefäß nach Gysi zum Nachweis der ersten Schwefelwasserstoffblasen bei der Vulkanisation. (Schematische Zeichnung.)

Schwefelwasserstoffblasen im Steigrohr. Es ist aber anzunehmen, daß schon bei einer niedrigeren Temperatur Schwefelwasserstoffblasen am Kautschuk vorhanden sind, da es einer bestimmten Zeit bedarf, bis sich die Schwefelwasserstoffblasen vom Kautschuk lösen und an die Oberfläche des Glyzerins steigen. Diese Schwefelwasserstoffbläschen an der Oberfläche des Kautschuks waren bei der Versuchsanordnung Gysi's sicher auch vorhanden, aber durch den undurchsichtigen Metallkessel noch nicht nachweisbar. Von mir ist deshalb die Versuchsanordnung entsprechend geändert worden (Versuchsreihe II), und es gelang schon bei einer niedrigeren Temperatur, die im Kautschuk sich bildenden stecknadelkopf-großen Schwefelwasserstoffblasen nachzuweisen. Mit diesem Ergebnis wird der Eintritt des Substitutionsprozesses nicht nur bei

einer niedrigeren Temperatur als 154 ° C festgelegt, sondern auch die Möglichkeit erweitert, porös-vulkanisierten Kautschuk zu erhalten, da das Poröswerden des Kautschuks fast immer seine Ursache in der Schwefelwasserstoffentwicklung hat.

Auch bei normaler Temperatur besitzt das Schwefelatom zum Kautschukmolekül eine ganz bestimmte Affinität, die eine langsame, wenn auch allmählich eintretende Verbindung Kautschuk-Schwefel zustande bringen würde (Memmler). Gerade bei den Kautschuksorten, wie sie für die Zahnheilkunde von den Firmen als "Halbfabrikate" geliefert werden, ist an diese Gefahr zu denken. Diese Eigenschaft ist der Oxydationsmöglichkeit des Kautschuks gleich zu stellen, die bekanntlich auch bei normaler Zimmertemperatur eintreten kann, wie das oft bei zu lange gelagertem Kautschuk festgestellt wird. Es liegt uns aber das Kautschukmolekül nicht in der reaktionsfähigen Form S_2 vor, sondern in der stabilen Form S_8. Die vollständige Umwandlung von S_8 in S_2 ist bei 113 ° C, dem Schmelzpunkt des Schwefels, abgeschlossen. Teilweise Umwandlung findet aber schon bei Temperaturen von etwas unter 100 ° C statt. Eine Vulkanisation in Form der Addition ist also bei Temperaturen unter 113 ° C durchaus möglich. — Nicht nur der kurzgeheizte (schnellvulkanisierende) Kautschuk ist gegen die Vorbehandlung mit Wärme sehr empfindlich, sondern, wie später nachgewiesen wird, auch der langgeheizte. Deshalb sollten wir ebenfalls bei den langgeheizten Kautschuksorten allzu langes und hohes Vorwärmen vermeiden. Die genaue Beachtung der Gebrauchsanweisung (Haupt, Würzburg, schreibt für seinen kurzgeheizten „Elma-Kautschuk" zum Vorwärmen eine Temperatur von 40—50 ° C vor) ist für die spätere Güte des vulkanisierten Kautschuks ausschlaggebend. Aehnlich der Addition ist anzunehmen, daß auch die Substitution allmählich beginnt und die Schwefelwasserstoffentwicklung, die schon vor 154 ° C einsetzt, mit steigender Temperatur zunimmt.

Ein anderes Problem, das seit den Untersuchungen Gysi's über die Kautschukvulkanisation in der Zahnheilkunde immer wieder auftaucht, ist das der Expansion, Kontraktion und molekularen Schrumpfung. Kautschuk besitzt von allen Stoffen den größten Ausdehnungskoeffizienten. Er beträgt nach Untersuchungen, wie sie zuerst Snow durchgeführt hat, 16%. „Durch Verwendung von Kompensationsfolien hatte dann Gysi gefunden, daß zwar das Schwindmaß nicht zu beseitigen, wohl aber in der Richtung des geringsten Widerstandes zu leiten war, und damit konnte es zum größten Teil von der die Kieferfläche bedeckenden Schicht der Prothese abgeleitet und nach der weniger oder gar nicht für den Sitz der Prothese wichtigen entgegengesetzten Seite (Zungenseite) hingeleitet werden." (Falck.)

Die Größe der Formveränderung steht im umgekehrten Verhältnis zu der beigesetzten Menge an Farbstoffen und Füllkörpern, da diese Kautschuksorten verhältnismäßig weniger Rohkautschuk enthalten, als die ganz ungefärbten oder wenig gefärbten Sorten.

Durch die größere Menge an Zusatzstoffen wird allerdings die Bruchfestigkeit des Kautschuks herabgesetzt.

Um die Reaktion des Schwefelmoleküls mit dem Kautschukmolekül, die als Produkt den vulkanisierten Kautschuk zur Folge hat, zu beschleunigen, beziehen wir uns meist nicht auf die Temperatur von 154 ° C, wie sie Gysi anzuwenden empfiehlt, sondern wenden wesentlich höhere Temperaturen an, solche zwischen 160 und 170 ° C. Fröhlich hat in seiner Arbeit nachgewiesen, daß bezüglich der Güte des Vulkanisates kein ausschlaggebender Unterschied besteht zwischen einer dreistündigen Vulkanisation von 150 ° C und einer einstündigen Vulkanisation von 160 ° C. Es besteht also kein Grund, die Arbeitszeit durch eine niedrigere Temperatur um das Dreifache zu verlängern, ganz im Gegensatz zu dem Gedanken, wie ihn Gysi vertritt.

Da eine Flüssigkeit, z. B. Wasser im offenen Behälter immer nur bis zu seinem Siedepunkt erhitzt werden kann, bedienen wir uns, um eine Temperatur von 160—170 ° C zu erreichen, des Dampfdruckes im verschlossenen Kesselraum. — Verfolgen wir jetzt die Druckverhältnisse, wie wir sie beim Erhitzen des Wassers im Kessel beobachten:

Es ist bekannt, daß zwischen Dampfdruck und Temperatur ein bestimmtes Verhältnis besteht. „Wie man sieht, steigt der Druck zwar mit steigender Temperatur doch — namentlich im höheren Temperaturbereich — beschleunigt“ (Falck). Oder, was dasselbe ist, einer gleichbleibenden Zunahme an Druck, gemessen in Atmosphären, steht eine sich verkleinernde Zunahme an Temperatur gegenüber. Z. B. haben wir bei einer Druckzunahme von 2 auf 4 Atm. einen Temperaturanstieg von 121 ° C auf 144 ° C, die Temperaturdifferenz beträgt 23 ° C, und bei einer Drucksteigerung von 8 auf 10 Atm. einen Temperaturanstieg von 171 ° C auf 180 ° C, die Temperaturdifferenz beträgt also nur noch 9 ° C. Die von Falck aufgestellten Vergleiche zwischen Druck und Temperatur habe ich unter diesem Gesichtspunkt erweitert:

Ein Druck in Atm. von:	entspricht einer Temp. von:	Abnahme der Temp.-differenzen:
1	100 ° C	
2	121 ° C	. . . . . 23 ° C
4	144 ° C	. . . . . 15 ° C
6	159 ° C	. . . . . 12 ° C
8	171 ° C	. . . . . 9 ° C
10	180 ° C	

In der folgenden Abbildung ist diese Aufstellung mit der Abnahme der Temperaturdifferenzen noch einmal bildlich dargestellt:

Gysi hat auf andere Art die Temperatur von 169 ° C zu erreichen versucht, indem er sich einer Flüssigkeit bediente, deren Siedepunkt über dieser Temperatur liegt, wobei er behauptet, „daß zur Vulkanisation die Hitze das Wesentliche ist und nicht die

6—8 Atm. Dampfdruck, denn letztere sind nur nötig, um zu ermöglichen, das Wasser im Kessel überhaupt auf 160—170 ° C erhitzen zu können". Da das wasserfreie Glyzerin erst bei 290 ° C siedet, läßt sich mit dieser Flüssigkeit leicht die zur Vulkanisation erforderliche Wärme erzielen. Ich habe deshalb nachgeprüft, ob eine Vulkanisation in Glyzerin in einem offenen Behälter möglich ist, und festgestellt:

daß eine Bindung des Schwefels an das Kautschukmolekül stattfindet, aber die erhaltenen Versuchsstücke waren sämtlich mehr oder minder porös. Dagegen die im Kessel unter Druck vulkanisierten Stücke nicht, obgleich im Kessel wie im Glyzerin unter den gleichen Temperaturbedingungen vulkanisiert wurde.

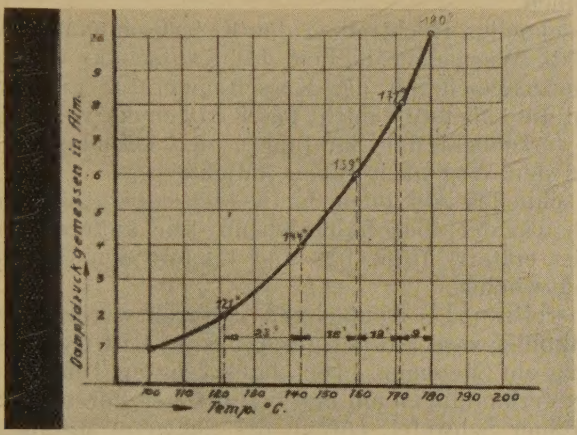


Abb. 2.
Diagramm, das das Verhältnis zwischen Druck und Temperatur angibt mit der Abnahme der Temperaturdifferenzen. (Nach Falck, Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte.)

Diese Feststellung ist die Ausgangsbeobachtung meiner eigenen Versuche, in denen ich nachweisen will, daß zur Vulkanisation — um einen brauchbaren Kautschuk zu erhalten — unbedingt ein Druck erforderlich ist.

Bevor ich auf meine eigenen Versuche eingehe, bespreche ich noch die Druckarten bei der Vulkanisation im Kessel und die Ursachen der Porenbildung an der Oberfläche und im Innern des Kautschuks.

Druckarten:

1. Der Partialdruck des Wasserdampfes, d. i. der Einzeldruck, der durch das im verschlossenen Kessel verdampfende Wasser erzeugt wird.

2. Der Expansionsdruck, — Kautschuk dehnt sich in der Wärme aus. Da er aber durch den Gips, in dem er eingebettet ist, keine Abzugsmöglichkeit findet, wird auf ihn ein Druck ausgeübt. Dieser Druck entspricht in seiner Größe dem Expansionsdruck.

3. Der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes, d. i. der Einzeldruck, der durch den im Kautschuk sich bildenden Schwefelwasserstoff erzeugt wird.

Ursachen der Porenbildung:

1. Eingesprengte Gipsteilchen in den vulkanisierten Kautschuk, die nach ihrer Entfernung aus dem vulkanisierten Kautschuk kleine Hohlräume zurücklassen (Falck).

2. Harz- und Wachsreste, die mit dem Kautschuk in chemische Reaktion treten und unter Bildung von Schwefelwasserstoff reagieren (Falck, Memmler).

3. Oelreste, die Kautschuk zu lösen vermögen und während der Vulkanisation wegen ihres hohen Siedepunktes am Kautschuk haften bleiben.

4. Zu schnelles Hochtreiben der Kesseltemperatur, weil durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Kautschuks keine Zeit zum Temperaturausgleich mit der Kesseltemperatur gegeben ist; dadurch wird die äußerste Schicht des Kautschuks vorzeitig vulkanisiert und verschließt dem im Innern sich befindenden Schwefelwasserstoff den Weg nach außen (Falck).

5. Zu schnelles Abkühlen der Kesseltemperatur; der Vorgang ist ähnlich wie der eben beschriebene. Die äußerste Schicht des Kautschuks erstarrt frühzeitig und hindert den Schwefelwasserstoff, zu entweichen.

6. Ueberhitzen des Kautschuks, dadurch werden die Moleküle des Grundkohlenwasserstoffes gesprengt, es tritt Cyklisierung, d. i. Umlagerung ein (Memmler). Die abgesprengten Teile gehen andere chemische Verbindungen ein und verursachen Poren im Kautschuk.

7. Unreiner Schwefel; enthält der Schwefel Metall- oder Gipsteile, dann werden diese nach der Entfernung von der Oberfläche des vulkanisierten Kautschuks Poren zurücklassen.

Eigene Versuche.

Voraussetzung meiner Versuche war natürlich, daß eine Porenbildung bei dem im Kessel vulkanisierten Kautschuk durch sachgemäßes Arbeiten vermieden und nicht durch die eben beschriebenen Ursachen hervorgerufen wurde.

In Versuchsreihe I wurde der Eintritt des Additionsprozesses bei wesentlich niedrigerer Temperatur als der bisher bekannten bestimmt.

In Versuchsreihe II konnte das Gleiche für den Eintritt des Substitutionsprozesses nachgewiesen werden.

Die Versuchsreihen III—VI befassen sich mit dem Einfluß des Druckes auf die Vulkanisation, und zwar im Anschluß an die bereits oben beschriebene Ausgangsbeobachtung.

In Versuchsreihe III wurde die Möglichkeit ausgeschaltet, daß durch die Lösung des Kautschuks in Glyzerin die Vulkanisation ungünstig beeinflußt wird.

In Versuchsreihe IV werden die Auswirkungen des Dampfdruckes und des Expansionsdruckes untersucht.

Die Versuchsreihe V befaßt sich mit dem Partialdruck des Schwefelwasserstoffes und seiner Einwirkung auf die Vulkanisation.

Der Versuch VI bringt den Beweis, daß zur Vulkanisation, um porenfreien Kautschuk zu erhalten, ein Druck erforderlich ist, indem in Glyzerin unter Druck vulkanisiert wurde. Das Ergebnis war: porenfreier Kautschuk.

Versuchsreihe I.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß bei der Umwandlung der Kautschuk- und Schwefelmoleküle und der damit zusammenhängenden Verbindung von Kautschuk und Schwefel eine gewisse Wärmemenge entwickelt wird. Wenn also ein

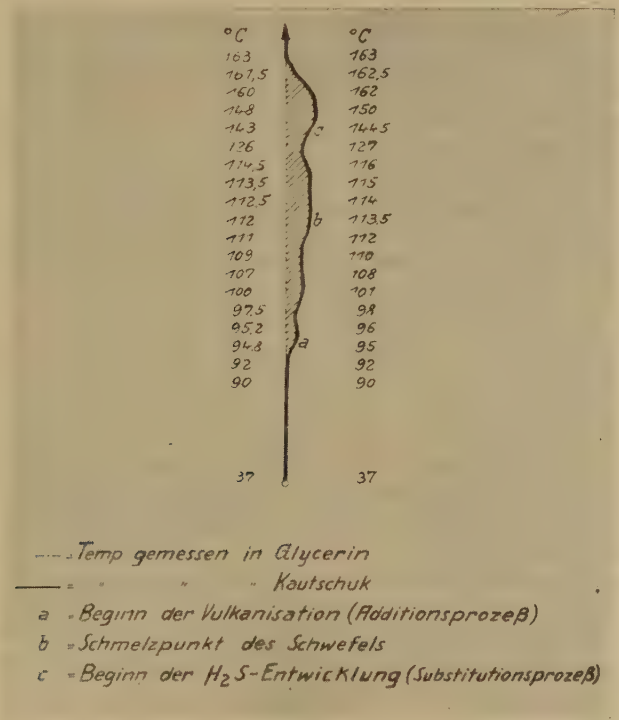


Abb. 3.
Verlauf der Reaktionswärme mit den drei Kernpunkten der Vulkanisation, gemessen in Glyzerin (langsam erwärmt).

Vulkanisationskessel von außen erhitzt wird und im Innern des Kautschuks eine neue Wärmequelle (Reaktionswärme) entsteht, dann müßte die Temperatur innerhalb des Kautschuks höher sein als die des Kesselwassers. Das sollte nachgewiesen werden.

Zu diesem Versuche wurden zwei genau geeichte Thermometer benutzt. Die Quecksilberkugel des einen wurde mit Kautschuk umwickelt, das andere blieb frei, und beide wurden gemeinsam in

einem Glyzerinbade erwärmt. Um einen bestmöglichen Ausgleich der gesteigerten Innentemperatur des Kautschuks an die umgebende Badflüssigkeit zu erzielen, wurde bei dem Versuch Ia langsam erwärmt (2½ Stunden bis zu 169° C); bei dem Versuch Ib schnell erwärmt (¾ Stunden bis 169° C). Damit in beiden Versuchen die Außenwärme gleichmäßig an das Glyzerin bzw. an die Thermometer herantritt, wurde die mit Glyzerin gefüllte Glasschale in einen mit Sand gefüllten Behälter gesetzt.

Versuch Ia (langsam erwärmt).

Die ersten Temperaturunterschiede zeigten sich bei rund 195° C, indem das mit Kautschuk umwickelte Thermometer eine um ungefähr 0,5° C höhere Temperatur anzeigte als das andere Thermometer. Damit ist der erste Eintritt der Reaktion Schwefel-Kautschuk deutlich nachgewiesen und die Annahme Memmlers bestätigt, daß die Kautschukvulsanisation nicht erst bei 113° C beginnt, nachdem der Schwefel vollständig dissoziiert ist, sondern schon eher, da der Schwefel bereits unter 100° C oberflächlich zu dissoziieren beginnt (Abb. 3).

Innerhalb der Kurve zeigt sich ein deutlicher Temperaturunterschied bei 113° C, ein weiterer bei 145° C, so daß man von drei Kernpunkten innerhalb des Vulkanisationsvorganges sprechen kann:

1. Der Beginn des Additionsprozesses bei 95° C,
2. der Höhepunkt der Addition beim Schmelzpunkte des Schwefels = 113° C (Zerfall von S_8 in S_2),
3. der Beginn des Substitutionsprozesses bei 145° C.

Natürlich sind die Ergebnisse der Versuchsreihe Ia stark an die Anordnung und die Art der Durchführung gebunden; die Ergebnisse sind deshalb in den Temperaturdifferenzen mehr oder weniger relativ. Wenn in der Versuchsreihe Ia langsam erwärmt wurde, so war hier, wie schon erwähnt, die Möglichkeit eines Wärmeausgleiches zwischen Kautschuk und Badtemperatur gegeben, und es ist bei schnellem Erwärmen zu erwarten, daß die Reaktionswärme größer sein wird. Aus diesem Grunde habe ich den Versuch in der gleichen Anordnung noch einmal durchgeführt und die Anstiegszeit der Temperatur bis 169° C auf ¾ Stdn. verkürzt. Von einer weiteren Verkürzung des Temperaturanstieges muß abgesehen werden, weil sonst die Temperatur der Badflüssigkeit infolge mangelndem Wärmeausgleich allzu sehr der Innentemperatur des Kautschuks vorauseilt und wir zu negativen Ergebnissen kämen.

Versuch Ib (schnell erwärmt).

Auch hierbei konnte die Reaktionswärme nochmals deutlich festgestellt werden. Ihr Beginn lag ebenfalls bei ungefähr 95° C. Bei weiterer Temperatursteigerung wurde eine um einige Grad höhere Temperatur der Reaktionswärme abgelesen als im ersten Versuch. Z. B. bei 113° C eine solche von 2° C statt 1,5° C; bei 145° C eine solche von 5° C statt 2° C (Abb. 4).

Im Verlaufe der Kurve treten wiederum die bereits beschriebenen drei Kernpunkte deutlich hervor. Ihre Lage ist also nicht

von der Versuchsanordnung abhängig, sondern müssen als typisch für den Vulkanisationsvorgang angesehen werden. Bevor die Temperatur von 169° C erreicht wurde, konnte bei 148° C bis 151° C die größte Reaktionswärme von 6° C abgelesen werden. Nachdem 169° C erreicht waren, habe ich diese Temperatur 1¼ Stdn. aufrecht erhalten. Während dieser Zeit blieb immer noch eine Reaktionswärme von 2° C dauernd erhalten, obwohl inzwischen

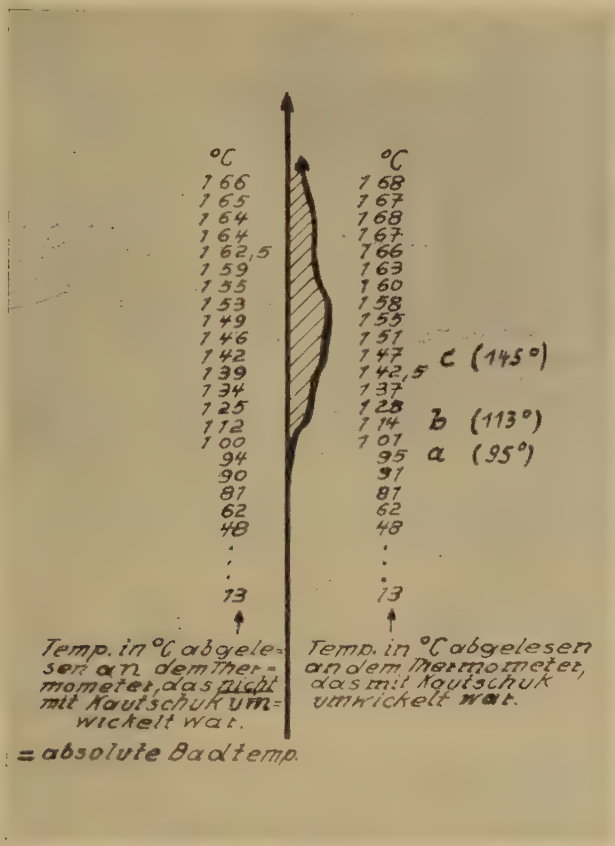


Abb. 4.
Verlauf der Reaktionswärme mit den drei Kernpunkten der Vulkanisation, gemessen in Glyzerin (schnell erwärmt).

mit einem vollständigen Wärmeausgleich zwischen Bad und Kautschuk gerechnet werden konnte. Wenn auch diese Reaktionswärme ohne weiteres nicht kalorienmäßig nachgewiesen werden kann, so läßt doch diese letzte Beobachtung auf das Bestehen einer erheblichen Wärmequelle schließen. Gegen Ende des Vulkanisationsprozesses sinkt die Reaktionswärme allmählich ab; die Kurve nähert sich, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist, allmählich jener des Glyzerinbades, was bedeutet, daß in diesem

Zeitpunkt die Reaktionen im Vulkanisationsprozeß ihren Abschluß finden.

Versuchsreihe II.

Die fehlerhafte Versuchsanordnung Gysi's, in einem Metallgefäß mit Steigrohr zu vulkanisieren, um den Beginn der Substitution festzustellen, mußte vermieden werden (s. S. 4). Ich bediente mich deshalb eines offenen Glasgefäßes (Abb. 5). Der Kautschuk wurde zwischen zwei Glasplatten fixiert und in das mit Glyzerin gefüllte Gefäß gelegt. Dann wurde das Ganze in einem

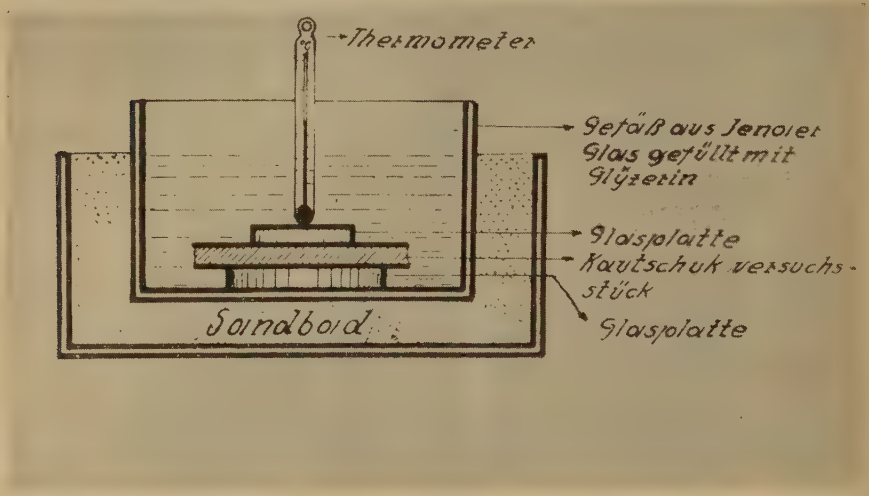


Abb. 5.
Versuchsanordnung zum Nachweis der ersten sichtbaren Schwefelwasserstoffblasen bei der Vulkanisation.

Sandbehälter erwärmt, um eine gleichmäßige Verteilung der Wärme zu erzielen. Es war mir dadurch möglich, den Eintritt der Substitution, d. h. das Entstehen der ersten stecknadelknopf-großen Schwefelwasserstoffblasen am Kautschuk deutlich zu beobachten und nachzuweisen. Die Temperatur betrug hierbei, wie schon erwähnt, 145° C; also 9° C niedriger, als sie Gysi beobachtet hat.

Allerdings stellte auch Gysi bei 145° C Veränderungen im Vulkanisationsprozeß fest. Ihm zeigte die Höhe des Glyzerins im Steigrohr eine molekulare Schrumpfung des Kautschuks trotz steigender Temperatur an, eine Erscheinung, die während des ganzen Vulkanisationsvorganges anhielt. Seine Annahme ist also durchaus berechtigt, wenn er behauptet, daß bei 145° C die eigentliche Vulkanisation beginne.

Den Beweis hierfür haben aber erst meine Versuche gebracht: erstens geht aus der Versuchsreihe I deutlich hervor, daß der Uebergang von dem Additionsprozeß in den Substitutionsprozeß bei 145° C liegt, und

zweitens habe ich bei dieser Temperatur die ersten Schwefelwasserstoffblasen beobachtet.

Mit dieser Feststellung ist aber nicht nur der Eintritt des Substitutionsprozesses um 9° C erniedrigt worden, sondern auch die Möglichkeit erweitert, porös-vulkanisierten Kautschuk zu erhalten, da das Poröswerden des Kautschuks mit dem Substitutionsprozeß in engem Zusammenhang steht.

Die Schwefelwasserstoffbildung, die den Substitutionsprozeß anzeigt und die von Gysi beobachtete molekulare Schrumpfung, die bei der gleichen Temperatur eintritt, stehen sicher in enger Beziehung zueinander. Inwieweit diese beiden Faktoren — Schwefelwasserstoffentwicklung und molekulare Schrumpfung — in Verbindung stehen, kann zunächst nicht beantwortet werden.

Bei einem Kontrollversuch, der in seiner Anordnung dem Versuche Gysi's ähnlich war, konnte ich ebenfalls beobachten, daß bei einer Temperatur von ungefähr 154° C die erste Schwefelwasserstoffblase im Steigrohr erscheint, da es einer bestimmten Zeit und Kraft bedarf, ehe die Schwefelwasserstoffblase vom Kautschuk an die Oberfläche des Glyzerins steigt.

Gysi's Versuche und die Ergebnisse bezüglich der Schwefelwasserstoffentwicklung sind also nur insofern richtig, wenn wir das Aufsteigen der ersten Schwefelwasserstoffblase bei 154° C in Betracht ziehen. Ich habe hingegen die erste makroskopisch sichtbare Schwefelwasserstoffentstehung bei einer Temperatur von 145° C bestimmt. Für die Richtigkeit dieser Temperatur spricht auch das Bild der Vulkanisationskurve (Abb. 4 und 5) und die von Gysi bei 145° C beobachteten Vorgänge der molekularen Schrumpfung, Formveränderungen usw. Es bleibt aber durchaus die Möglichkeit bestehen, daß die erste molekulare Anlagerung von Schwefel an Wasserstoff und die mikroskopische Bildung von Schwefelwasserstoff bei noch niedrigerer Temperatur stattfindet.

Versuchsreihe III—IV.

Nach der Feststellung Gysi's, sowie den wissenschaftlichen Erkenntnissen der Zahnheilkunde und aus meinen bisherigen Versuchen könnte angenommen werden, daß eine Vulkanisation im offenen Glyzerinbade zu denselben Ergebnissen führen müßte wie im verschlossenen Kessel. Die bisher allein geforderte Voraussetzung, daß die Temperatur 169° C beträgt, ist im einen wie im anderen Falle gegeben. Jedoch waren die Ergebnisse, wie schon erwähnt, keineswegs gleichwertig. Es wurde deshalb notwendig:

1. das Verhältnis Glyzerin-Kautschuk zu untersuchen, ob beide miteinander in chemische Reaktion treten (Versuch III) und
2. welchen Einfluß die Druckverhältnisse auf die Vulkanisation haben, da bei der Vulkanisation im Kessel ein Druck von 7 Atm. herrscht und bei der Vulkanisation im offenen Glyzerinbade ein solcher von 1 Atm. (Versuche IV—VI).

Zunächst wurde für die folgenden Versuche die bestimmte Form eines Versuchsstückes festgelegt, um die Versuchsergebnisse untereinander vergleichen zu können.

Zur Herstellung eines Versuchsstückes wurden drei Kautschukstreifen von 70 mm Länge geschnitten, von je 5, 10 und 15 mm Breite. Diese drei Streifen wurden dann vorsichtig aufeinander gelegt, damit sich keine Luftblasen einschließen können. Durch diese Anordnung der Versuchsstücke wurden drei verschiedene Kautschukstärken in einem Stück erhalten.

Da der gewöhnliche weiße Gips durch die Vulkanisation in Glyzerin zu weich wurde, ist für sämtliche Versuche „Hekolith"-Hartgips verwendet worden. Bei der Vulkanisation im Kessel habe ich mich an die von Fröhlich aufgestellten Vulkanisationsbedingungen gehalten:

1. Die im Kessel befindliche Luft wurde vor dem Sieden des Wassers abgelassen,
2. der Kessel wurde nach Beendigung der Vulkanisation bis zur vollkommenen Abkühlung sich selbst überlassen,
3. vulkanisiert wurde im „Dampfraum", nicht im „Wasserraum".

Die Versuche im Glyzerinbade dagegen wurden in einem runden Napf aus Jenaer Glas von 15 cm Durchmesser und 8 cm Höhe durchgeführt, der in einer mit ausgeglühtem Seesand gefüllten, größeren Pfanne stand, um eine gleichmäßige Verteilung der Wärme zu erzielen. Das Glyzerin war chemisch rein und ausgekocht, da es sonst bei einer Temperatur von 110—120° C aufbraust und diese Temperatur solange beibehält, bis das im Glyzerin enthaltene Wasser verdampft ist. In diesem Falle würden die Versuchsergebnisse ungenau werden. Das Thermometer war geeicht. Sämtliche Versuche sind doppelt ausgeführt worden.

Versuchsreihe III.

In dieser Versuchsreihe sollte nachgeprüft werden, ob in Glyzerin eine Lösung von Kautschuk eintritt und dadurch die Vulkanisation beeinflußt wird. Die Kautschukversuchsstücke wurden außerdem mit denen verglichen, die zur gleichen Zeit unter denselben Bedingungen im Paraffin aufbewahrt waren. Paraffin wurde neben Glyzerin deshalb verwendet, weil bekannt ist, daß es Kautschuk zu beeinflussen vermag und dadurch ein Vergleich zwischen „Glyzerinkautschuk" und „Paraffinkautschuk" möglich ist. Die Untersuchung hatte auf vier verschiedenen Wegen zu erfolgen.

„Rosa" und „roter" Kautschuk wurden vier Wochen lang in Glyzerin bzw. in Paraffin bei einer Temperatur von 15—30° C aufbewahrt und dann auf folgende Unterschiede untersucht:

1. Farbveränderung,
2. Lösungstendenz,
3. Formveränderung und
4. die praktische Brauchbarkeit, indem sie im Kessel und Glyzerin bzw. Paraffin vulkanisiert wurden.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt (die Kautschuksorten „rot" und „rosa" zeigten keine Unterschiede, deshalb sind die Ergebnisse gemeinsam beschrieben):

	Kautschuk gelagert in: Paraffin		Glyzerin	
	bei 15—30 ° C	bei 169 ° C	bei 15—30 ° C	bei 169 ° C
1. Farbveränderung	nein	ja	nein	nein
2. Lösungstendenz	nein	ja	nein	nein
3. Formveränderung	aufgequollen		nein	ja
4. Prakt. Brauchbarkeit für die spätere Vulkanisation im Kessel	unbrauchbar		brauchbar	unbrauchb.

In einem Nebenversuch dieser Versuchsreihe wurde der mit Glyzerin bzw. Paraffin vorbehandelte Kautschuk im Kessel vulkanisiert. Es ergab sich, daß der „Paraffinkautschuk" stark verändert worden war, die Versuchsergebnisse waren sämtlich negativ. Dabei zeigte der „Glyzerinkautschuk" nach der Vulkanisation im Kessel keine Veränderung (Abb. 6).

Abb. 6.
Vulkanisierter Kautschuk (im Kessel a) in Glyzerin gelegen
b) in Paraffin gelegen.

Als Gesamtergebnis dieser Versuchsreihe konnte also festgestellt werden, daß:

Paraffin
1. bei niedriger Temperatur eine Formveränderung des Kautschuks bewirkt,
2. bei hoher Temperatur den Kautschuk löst,
3. für die Vulkanisation des Kautschuks ungeeignet ist.

Glyzerin
1. bei niedriger Temperatur keine sichtbare Formveränderung des Kautschuks bewirkt,
2. den Kautschuk bei niedriger und hoher Temperatur nicht löst,
3. eine Formveränderung bei höherer Temperatur durch Porosität bewirkt,

Kautschuk im Kessel vulkanisiert werden kann, wenn er vorher in Glyzerin gelagert war und ein brauchbares Ergebnis zeigt.

Da also eine Lösung von Kautschuk in Glyzerin bei hohen Temperaturen nicht stattfindet, bleibt als letzte Ursache der Porenbildung das Fehlen des Druckes zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind in den folgenden Versuchsreihen beschrieben.

Versuchsreihe IV.

Vorversuche:

Es mußte zunächst noch eingehend nachgeprüft werden, ob

1. durch die Verwendung verschiedener Kautschuksorten Unterschiede in den Ergebnissen entstehen konnten und
2. die Höhe der Vulkanisationstemperatur eine Bedeutung besitzt.

Zu 1, verschiedene Kautschuksorten.

Es wurde die Unterscheidung zwischen kurzgeheizten (30 Min.) und langgeheizten (60 Min.) Kautschukarten getroffen. Von den Firmen „Elma“ und „de Trey“ wählte ich jeweils einen „roten“ und „rosa“ Kautschuk. Nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten war kein Unterschied zwischen den verschiedenen Kautschuksorten, ebenso kein Unterschied zwischen „rot“ und „rosa“ in bezug auf die Porenbildung erkennbar.

Zu 2, Höhe der Vulkanisationstemperatur.

Wie schon auf Seite 6 erwähnt wurde, ist bezüglich der Kesselvulkanisation längere Zeit die Meinung vertreten worden, daß die Kautschukvulkanisation bei 150° C und drei Stunden Dauer zu anderen Vulkanisationsregebnissen führe wie jene bei 167° C und 1½ Stunden Dauer. Erst Fröhlich hat mit seinen Untersuchungen nachgewiesen, daß keine wesentlichen Gütesteigerungen durch Verlängerung der Vulkanisationszeit entstehen; Falck faßt diese Ergebnisse zusammen, indem er sagt, „es sei wenig zweckentsprechend, vier Stunden zu vulkanisieren, wenn das Gleiche schon bei 1½ Stunden erreicht werden kann“. Ich habe nun bei den Versuchen in Glyzerin eine ähnliche Kontrolle vorgenommen und auch keine wesentlichen Unterschiede festgestellt.

Hauptversuch.

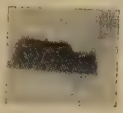
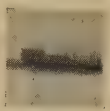
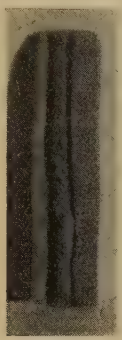
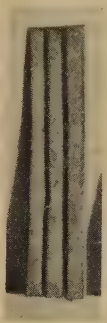
Dieser Versuch bestätigt noch einmal deutlich die beschriebene Ausgangsbeobachtung in Gegenüberstellung der Vulkanisation im offenen Glyzerinbade und der Vulkanisation im Kessel. Die Beobachtung der erhaltenen Versuchsstücke geschah unter drei Gesichtspunkten:

1. der Porenbildung,
2. einer sichtbaren Formveränderung,
3. der praktischen Brauchbarkeit des Vulkanisates.

Vulkanisiert wurde unter normalen Bedingungen:

Temperatur 167° C, Vulkanisationszeit 1 Stunde, der Dampf wurde nach Beendigung der Vulkanisation nicht abgelassen.

Auf eine allgemeine Beobachtung, die bei allen Versuchen gemacht werden konnte, muß mit besonderem Nachdruck hingewiesen werden: Kautschuk geht beim Erwärmen nicht in einen flüssigen Zustand über, sondern behält seine plastische Konsistenz. Er geht nur, wie ich sagen möchte, von einem kohäsiv-plastischen in einen weich-plastischen Zustand über. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Beobachtet bezügl. der:	Vulkanisiert im offenen Glyzerinbade eingebettet	nicht eing.	im Kessel eingebettet	nicht eing.
				
Porosität	ja	ja	nein	nein
				
sichtbaren Formveränderung	nein	ja	nein	ja
praktischen Brauchbarkeit	unbrauchbar	unbrauchbar	brauchbar!	unbrauchbar

Vergleich und Besprechung der Versuchsstücke:

A. Kautschukversuchsstück, nicht eingebettet, vulkanisiert im Kessel, und

Kautschukversuchsstück, nicht eingebettet, vulkanisiert in Glyzerin.

Der in Glyzerin vulkanisierte, nicht eingebettete Kautschuk ist völlig aufgetrieben und von Blasen durchsetzt. Wie ich nachweisen konnte, handelt es sich dabei um Schwefelwasserstoffbildung. Dagegen behält das im Kessel vulkanisierte und nicht eingebettete Versuchsstück fast seine alte Form und ist nicht von sichtbaren Schwefelwasserstoffporen durchsetzt.

Dieser Unterschied hat folgende Ursachen:

1. Die verschiedenen Druckverhältnisse (im ersten Falle 7 Atm.. im anderen Falle 1 Atm.),
2. der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes.

Zu 1. Wie die Porenbildung durch den atmosphärischen Druck im verschlossenen Kesselraum verhindert wird, soll am Schluß dieser Versuchsreihe besprochen werden (s. S. 19).

Zu 2. Die Affinität des Schwefels zu dem während der Vulkanisation freigewordenen Wasserstoff drückt sich in folgendem Gleichgewicht aus:

$$S + 2H \rightleftarrows H_2S,$$

d. h. aber, daß die Entstehung des Schwefelwasserstoffes nicht nur von dem Vorhandensein der Ausgangsstoffe Schwefel + Wasserstoff abhängt; das Wesentliche ist, daß der rechten Seite dieses Gleichgewichtes genügend „Raum“ zur Verfügung steht. Wenn also der Vulkanisationskessel sich bis zu einem bestimmten Partialdruck mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, wird das Gleichgewicht zur linken Seite verschoben werden und kein neuer Schwefelwasserstoff entstehen können. Andererseits ist bei der Vulkanisation im Glyzerin diesem Schwefelwasserstoff völlig freier Abzug gewährt. Es wird sich also das Gleichgewicht stets zur rechten Seite hin verlagern und der freie Schwefel mit dem durch den molekularen Umbau des Kautschuks entstandenen Wasserstoffe in Reaktion treten. Dies führt dann zu einer Störung der Kautschukvulkanisation, die äußerlich in der Porenbildung ihren Ausdruck findet (Strack).

B. Kautschukversuchsstück, nicht eingebettet, vulkanisiert in Glyzerin, und
Kautschukversuchsstück, eingebettet, vulkanisiert in Glyzerin.

Beim Vergleich dieser Versuchsstücke ist festzustellen, daß beide porös sind. Jedoch ist die Porosität bei dem eingebetteten geringer als bei dem nicht eingebetteten Versuchsstück.

Das erklärt sich aus folgender Ueberlegung:

Wenn Kautschuk in einer gegebenen Form erwärmt wird, so beginnt er sich auszudehnen. Der ihn umgebende Gips verhindert aber eine solche Ausdehnung, und es entsteht von außen her auf den Kautschuk ein Druck, der Expansionsdruck. Dieser ist in seinem Wesen dem atmosphärischen Druck ähnlich, jedoch in seiner Kraft, wie noch nachgewiesen wird, geringer. Der Expansionsdruck reicht nicht aus, die Porosität ganz zu verhindern, aber es ist festzustellen, daß unter der Wirkung dieses Druckes weniger Poren entstehen als bei dem nicht eingebetteten Versuchsstück. Besonders die Randpartien sind bei dem eingebetteten Stück porenfrei (s. Tab. Seite 17).

C. Kautschukversuchsstück, eingebettet, vulk. in Glyzerin, und
Kautschukversuchsstück, eingebettet, vulk. im Kessel.

Das in Glyzerin vulkanisierte Versuchsstück, eingebettet, ist porös, während das im Kessel vulkanisierte Versuchsstück, eingebettet, nicht porös ist. In beiden Fällen war der Expansionsdruck wirksam. Im Kessel kam zu diesem Expansionsdruck noch 6 Atm. Dampfüberdruck hinzu. Dieser muß sich auf den Kautschuk, der, wie oben schon festgestellt wurde, sich nicht in einem flüssigen, sondern nur weich-plastischen Zustand befindet, ähnlich wie der Expansionsdruck auswirken. Es besteht also in der Auswirkung des Druckes zwischen diesem und dem vorigen Versuchsergebnis (B) nur ein gradueller Unterschied. Wenn also nach einer

Vulkanisation im Kessel bei Kautschuk, der eingebettet war, keine Poren zu beobachten sind, im Gegensatz zum gleichen Versuche im Glyzerinbad, so bedeutet das, daß einmal unter einem Druck von 7 Atm. die Schwefelwasserstoffbildung aufgehalten werden kann, zum anderen, daß der wirksam werdende Expansionsdruck geringer sein muß als 7 Atm.

Wie hat man sich nun die Verhinderung der Porenbildung durch den äußeren Druck vorzustellen?

Entsprechend dem bereits beschriebenen Gleichgewichte

$$S + 2H \rightleftharpoons H_2S$$

ist stets mit einer gewissen Menge Schwefelwasserstoff im Kautschuk zu rechnen. Die Affinität der beiden Komponenten Schwefel und Wasserstoff — je nach der Temperatur — erzeugen eine gewisse Kraft der Schwefelwasserstoffbildung, die übertragen mit dem Expansionsdruck in Vergleich gesetzt werden kann. Wenn also in dem Gleichgewicht auf die rechte Seite von außen her ein Druck einwirkt, wird sich dieser zur linken hin verschieben, vorausgesetzt, daß der Druck als Kraft größer ist, als die Affinität des Schwefels zum Wasserstoff.

Da der Kautschuk bei der Vulkanisation als plastischer Stoff vorliegt, wird eine im Innern des Kautschuks befindliche Schwefelwasserstoffblase nicht unter der Wirkung des Auftriebes an die Oberfläche steigen. Der allseits auf das Kautschukstück wirkende Druck von 7 Atm. bewirkt ebenfalls keine Verschiebung dieser Schwefelwasserstoffblase. Höchstens in den äußersten Randpartien können solche unter Wirkung dieses Druckes frei werden. Besonders schön konnte das bei dem Versuch in Glyzerin, eingebettet, dargestellt werden, wo der Expansionsdruck zwar nicht ausreichte, den Kautschuk ganz porenfrei zu machen, aber eine Porenbildung in den Randpartien verhindert worden ist.

Wie oben schon gesagt, ist jedes Kautschukstück stets mit mikroskopisch kleinen Poren, entstanden durch Schwefelwasserstoffblasen, durchsetzt. Wenn dieses Versuchsstück unter 7 Atm. Druck nur mit sehr kleinen, vielleicht noch nicht einmal mikroskopisch nachweisbaren Schwefelwasserstoffporen durchsetzt ist, so werden diese sofort größer, sobald man einen geringeren Druck anwendet. Läßt man den Druck soweit sinken, daß nur der Expansionsdruck zur Wirkung kommt, so entsteht eine teilweise, makroskopisch sichtbare Porosität. Wird der Druck vollkommen, d. h. bis auf 1 Atm. herabgesetzt, indem in Glyzerin, nicht eingebettet, vulkanisiert wird, so war das Versuchsstück völlig deformiert und blasig aufgetrieben. Läßt man jedoch im Kessel auf den Kautschuk 4 Atm. (= eine Temperatur von 150° C) bzw. einen höheren Druck einwirken, dann weist er keine makroskopisch sichtbare Poren auf. Man kann also mit Einschränkung folgende Reihe aufstellen:

	Druck bei der Vulk. im offenen Glyz.-Bade (1 Atm.)	Expansionsdruck			Kesseldruck bei 145° C (4,25 Atm.)		Kesseldruck bei 167° C (7 Atm.)
Druck in Atm.:	0 1	2	3	4	5	6 7	8
	völlig porös		teilweise porös			nicht porös	nicht porös

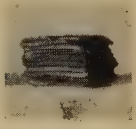
Da in dieser Reihe die Größe des Expansionsdruckes nicht genau bestimmt werden kann, bleibt auch der Bereich der teilweisen Porosität zunächst unbestimmt, jedenfalls liegt er nicht unter 1 Atm. und nicht über 4,25 Atm.

Kontrollversuch:

Die Versuchsergebnisse des vorstehend beschriebenen Hauptversuches sind z. T. durch eine Ueberlegung erklärt worden, die noch des Beweises bedarf:

Wenn ich annehme, daß jedes Kautschukstück bei der Vulkanisation mit kleinsten Schwefelwasserstoffporen durchsetzt ist, und diese unter einem Druck von 7 Atm. stehen, dann werden, wenn nach Beendigung der Vulkanisation das Ventil des Kessels geöffnet wird, die 7 Atm. Kesseldruck plötzlich frei und mit ihm die 7 Atm. Druck im Innern des Kautschuks bzw. im Innern der Schwefelwasserstoffblasen. Der nicht eingebettete Kautschuk muß dann, da er diesem freiwerdenden Druck aus den Schwefelwasserstoffblasen nicht standhält, auseinandergesprengt werden. Das sollte in diesem Kontrollversuch nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis wurde mit dem der Vulkanisation im Kessel bei normaler Abkühlung verglichen (um die Ergebnisse deutlicher zu gestalten, wurde von der Norm der Versuchsstücke abgewichen).

Tabelle zum Kontrollversuch.

	schnell abgekühlt		langsam abgekühlt	
	eingebettet	nicht eing.	eingebettet	nicht eing.
Porosität				
	ja	ja	nein	nein
sichtbare Formveränderung				
	nein	ja	nein	ja
praktische Brauchbarkeit	unbrauchbar	unbrauchbar	brauchbar!	unbrauchbar

Das nicht eingebettete Kautschukstück wurde beim Ablassen des Dampfes deformiert und zerrissen. Dagegen vermochte der

Gips wenigstens z. T. bei eingebettetem Kautschuk dem Innendruck standzuhalten. Ein solches in Gips eingebettetes Stück Kautschuk wird deshalb beim Ablassen des Dampfes zwar porös, aber äußerlich in seiner Form nicht sichtbar verändert.

Bei der Besprechung der vorangegangenen Versuche muß noch daran gedacht werden, daß ebenso wie Schwefelwasserstoffblasen auch eingedrungener Wasserdampf diese Sprengwirkung erzeugen kann. Dabei ist es gleichgültig, ob nun die Poren mit Schwefelwasserstoff oder Wasserdampf gefüllt sind und durch die plötzliche Wegnahme des äußeren Druckes zu großen, den Kautschuk deformierenden Poren anwachsen. Daraus läßt sich das Vorhandensein von Poren in jedem vulkanisierenden Kautschuk nicht leugnen, und darauf kam es mir an.

Versuchsreihe V.

Ich hatte bei der Besprechung der vorangegangenen Versuche davon abgesehen, näher den Einfluß des Partialdruckes des Schwefelwasserstoffes zu untersuchen, weil ich ihm nach meinen Beobachtungen von vornherein wenig Bedeutung zuschrieb. Im folgenden Versuch soll jedoch sein Einfluß näher untersucht werden.

Bei der Vereinigung von Wasserstoff und Schwefel zu H_2S während dem Vorgang der Vulkanisation hat man sich vorzustellen, daß diese Verbindung unter bestimmten Bedingungen auch wieder gelöst werden kann, also

$$H_2S \longrightarrow H + S.$$

Bei diesem Vorgang der Schwefelwasserstoffentstehung liegen H und S in genügender Menge vor, so daß das Massenwirkungsgesetz hier weniger Bedeutung haben wird. Dagegen kann, je nachdem ich der rechten Seite dieser Gleichung, also der Bildung von H_2S freien Raum gebe oder sie behindere, das Gleichgewicht dieser Formel zur rechten oder linken Seite verschoben werden. Im abgeschlossenen Raume des Kessels wird dieser sich mit einem gewissen Druck mit Schwefelwasserstoff — dem Partialdruck des Schwefelwasserstoffes — anfüllen. Im Anschluß daran wird eine weitere Bildung von H_2S verhindert, auch wenn H und S in genügender Menge vorhanden sind. Dagegen ist bei der Vulkanisation im offenen Glyzerinbade dem H_2S freier Abzug gewährt, die Gleichung muß also deutlich zur linken Seite hin verschoben werden (Strack).

Folgender Versuch konnte die Größe dieses Einflusses bestimmen:

Ich habe zwei Glasflaschen mit Glyzerin und Kautschukversuchsstückchen gefüllt. Die eine Flasche war vollkommen abgedichtet, die andere blieb offen, dabei war dem Abzug des H_2S freier Raum gegeben. Den Expansionsdruck habe ich bei diesem Versuch ausgeschaltet, der entstehende Druck während der Vulkanisation mußte also bei 167° C (unter dem Siedepunkt des Glyzerins) unter 1 Atm. sein. Demnach kam nur der Partialdruck, der während der Vulkanisation entstand, zur Wirkung.

Beide Versuchsstücke waren porös. Dem Partialdruck kann also nicht die Bedeutung zu erkannt werden, der den großen Unterschied zwischen nicht porösem und porösem Kautschuk zustande gebracht hat, der einmal im Kessel, zum anderen im Glyzerin vulkanisiert wurde. Es zeigte sich aber, daß die Porenbildung des Kautschukversuchsstückes, vulkanisiert ohne Partialdruck, zahlreicher war. Die H_2S-Bildung war hier wahrscheinlich vermehrt. Der Partialdruck vermag demnach die Porenbildung wohl zu beeinflussen, aber nicht aufzuhalten.

Versuchsreihe VI.

Unter allen bisher beschriebenen Faktoren für das Porös werden des Kautschuks hat sich der gesamte Druck (Expansionsdruck, atmosphärischer Dampfdruck und Partialdruck des H_2S) am wirksamsten für die Verhinderung der Porosität erwiesen. Es konnte sogar eine Reihe aufgestellt werden (s. S. 20), in der der Grad der Porosität, abhängig vom äußeren Druck — gemessen in Atmosphären — festgelegt ist. Dabei war aber gesagt worden, daß der Expansionsdruck des Kautschuks bei der Vulkanisation in Glyzerin nicht ausreiche, die Porenbildung zu verhindern. Erst wenn

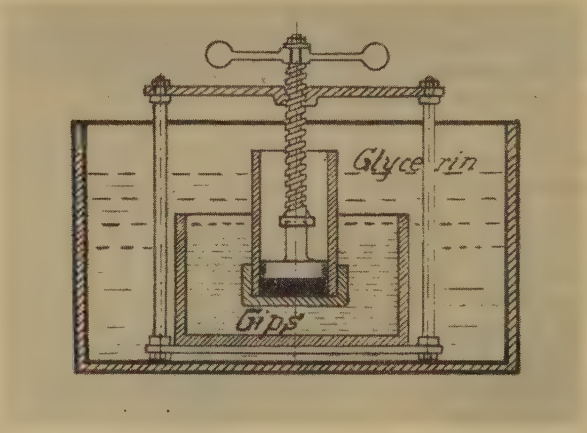


Abb. 7.
Apparat zur Kautschukvulkanisation in Glyzerin zur Erzeugung eines künstlichen Druckes.

ein Dampfdruck von 7 Atm. dazu kam, war ein porenfreies Vulkanisat möglich. Um nun auszuschließen, daß besondere Wirkungen von seiten des Partialdruckes (im Kessel) oder des Gasdruckes (ausgehend vom Wasserdampf) dieses Ergebnis erzeugen, habe ich in einer besonderen Versuchsanordnung den Expansionsdruck zusätzlich erhöht, ohne dabei die anderen Druckarten zu verändern.

Nach den Ergebnissen und Erklärungen der vorausgegangenen Versuche muß also ein Stück Kautschuk, das in Glyzerin unter Druck vulkanisiert wird, ein porenfreies Vulkanisat ergeben; wobei der gesamte Druck der Summe der erforderlichen, schon

beschriebenen Druckarten entspricht. Die Richtigkeit meiner Annahme soll im folgenden, letzten meiner Versuche bewiesen werden:

Es wurde eine Metallmuffel von 2 cm Durchmesser und 2 mm Wandstärke mit einem genau passenden, darin hin- und herschiebbaren Kolben angefertigt. Der Kolben bildete den einen Verschluß, während die andere Oeffnung derselben durch eine zweite Muffel verschlossen wurde, die unten einen eingeschweißten Boden hatte und über die erste übergeschoben wurde. In den freien Raum zwischen Boden und Ueberschubmuffel wurde in einer Stärke von etwa 6 mm Kautschuk eingeführt. Der ganze Apparat wurde dann in einer offenen Küvette in Gips eingebettet, um ihn in horizontaler sowie vertikaler Lage zu fixieren (s. Abb. 7).

Die Küvette wurde nun in einem Glyzerinbade unter eine Presse gesetzt und langsam erwärmt. Mit zunehmender Temperatur über 100 ° C wurde der Kautschuk durch Anziehen der Presse allmählich unter Druck gesetzt. Nach Beendigung einer einstündigen Vulkanisation wurde der Druck wieder langsam vermindert, bis er bei einer Temperatur von 100 ° C wieder den normalen Außendruck (1 Atm.) erreicht hatte. Nach völliger Abkühlung des Kautschuks wurde das Versuchsstück durchsägt, auf Hochglanz poliert und im auffallenden Licht untersucht. Dasselbe war gut vulkanisiert und porenfrei.

Mit diesem Versuch wurde also nachgewiesen, daß in erster Linie der Druck und nicht die Temperatur für ein porenfreies Vulkanisat erforderlich ist und damit die oben angeführte Ausgangsbeobachtung (s. S. 7) erklärt und die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigt.

Zusammenfassung.

Wenn ich im Folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen zusammenfasse, so kommt es mir in der Hauptsache darauf an, den praktischen Wert für die Verarbeitungsweise hervorzuheben, denn es ist schon in der Einleitung darauf hingewiesen worden, daß die Güte unserer Werkstoffe nicht nur von dem Ausgangsmaterial, sondern auch wesentlich von der Verarbeitung abhängt. Das ist auch der Sinn einer jeden Werkstoffuntersuchung, daß durch Erweiterung der theoretischen Kenntnisse eine Verbesserung der Arbeitsmethoden erreicht wird, und damit eine Gütesteigerung des Werkstoffes.

Ich bespreche deshalb die Ergebnisse meiner Arbeit unter drei Gesichtspunkten:

1. haben die Versuche unsere theoretischen Erkenntnisse über den Vulkanisationsvorgang erweitert, dabei ergaben sich
2. eine Anzahl Begleitbeobachtungen,
3. wird die praktische Bedeutung bezüglich des Arbeitsganges und der Verwendung des Kautschuks besprochen.

Theoretische Erkenntnisse.

1. Die Annahme, daß der Druck nur zur Erzeugung einer bestimmten Temperatur im Kessel nötig sei, und daß der Druck sonst für die Vulkanisation keine Bedeutung habe, konnte eindeutig widerlegt werden. Damit fällt die Möglichkeit der Vulkanisation im offenen Glyzerinbade weg, wie sie Gysi angegeben hat.

2. Eine Vulkanisation in Paraffin ist vollkommen unmöglich, da Paraffin Kautschuk löst.

3. Wenn wir die Vulkanisation nicht nur als die Vereinigung von Kautschuk und Schwefel auffassen, sondern unter Vulkanisation die Herstellung eines für zahnärztliche Zwecke brauchbaren, porenfreien Kautschukstückes verstehen, ist der Druck über 5 Atm. nach meinen Untersuchungen eine Notwendigkeit.

Die Angabe des Druckes über 5 Atm. ist relativ, da die Dicke des zu vulkanisierenden Kautschuks eine Rolle spielt. Es ergeben sich daraus Möglichkeiten neuer Untersuchungen, um festzustellen, welcher Druck bei einer Vulkanisation erforderlich ist, um Kautschuk von bestimmter Dicke porenfrei zu vulkanisieren.

4. Weiterhin konnte der Beginn der Addition bei etwa 95° C, also unter 113° C beobachtet werden.

5. Bei den Untersuchungen über die Substitution ergab sich eine um 9° C niedrigere Temperatur (145° C), als sie bisher in der Literatur beschrieben worden ist (154° C).

6. Mit diesen Beobachtungen konnten drei Kernpunkte für den Vulkanisationsprozeß festgelegt werden:

a) der Beginn des Additionsprozesses bei 195° C,
b) der Höhepunkt der Addition beim Schmelzpunkt des Schwefels,
c) der Beginn des Substitutionsprozesses.

Aehnliche Hauptabschnitte der Vulkanisation hat Holzapfel beschrieben, wenn auch von anderen Beobachtungen ausgehend. Er bezeichnet die Temperatur von 130° C als „kritische Temperatur", da hier nach seinen Untersuchungen die Reaktion des Schwefels zur vollen Auswirkung kommt.

Begleitbeobachtungen.

In der zahnärztlichen Literatur sind neuere Untersuchungen, die sich mit dem Wesen der Vulkanisation selbst befassen, meines Wissens wenig bekannt, so daß es angebracht erscheint, gemachte Begleitbeobachtungen, die nur im mittelbaren Zusammenhang zu meinen Versuchen stehen, kurz zu erwähnen.

1. Zunächst muß man sich von der Vorstellung loslösen, daß Kautschuk während der Vulkanisation „flüssig" wird. Kautschuk geht selbst bei höheren Temperaturen nur in einen weichplastischen Zustand über.

2. Eine Vulkanisation in Glyzerin im verschlossenen Kesselraum ist ebenso unmöglich, wie im offenen Bade, da der im Kesselraum entstehende, allein wirksame Partialdruck nicht ausreichen würde, die Porenbildung zu verhindern. Dem Partialdruck muß demnach nur eine untergeordnete Rolle für den Einfluß der Vulkanisation zugebilligt werden.

Da sich Kautschuk bei der Vulkanisation im offenen Glyzerinbade durch die Schwefelwasserstoffentwicklung bedeutend mehr ausdehnt als im verschlossenen Kesselraum, kann die Versuchsanordnung, wie sie Gysi beschreibt, nicht als zulänglich angesehen werden, wenn es gilt, die Ausdehnung und Schrumpfung des Kautschuks zu messen.

4. Bei meinen Versuchen, die beweisen sollten, daß der Druck bei der Vulkanisation unbedingt erforderlich ist, war die Kautschuksorte ohne Einfluß. (Anders wird es allerdings bei zahlenmäßigen Untersuchungen über Expansion und Schrumpfung sein, ebenso bei der Prüfung auf Festigkeit und Härte.)

5. Die Porenbildung ist stets von der Dicke des Kautschukstückes abhängig, da die Wärmeleitfähigkeit des Kautschuks eine Rolle spielt. Das haben schon frühere Untersuchungen gezeigt und konnte in den meinen bestätigt werden.

Praktische Bedeutung.

Sowohl aus den theoretischen Erkenntnissen, als aber auch aus den gemachten Begleitbeobachtungen ergeben sich für den praktischen Vorgang einige Vorschriften, die einerseits die bisher bekannten bestätigen und erweitern, andererseits für die Verarbeitungsweise des Kautschuks neu sind.

1. Nach Fröhlich zeigt eine einstündige Vulkanisation bei 167° C dasselbe Ergebnis wie eine dreistündige bei 154° C. Ich kann hinzufügen, daß die erste Art zu vulkanisieren sogar besser sein muß, da jeder Kautschuk während der Vulkanisation Schwefelwasserstoffporen bildet und es nur auf den wirksamen, äußeren Druck ankommt, ob diese Poren sichtbar in Erscheinung treten oder nicht.

2. Es kann bestätigt werden (Fröhlich), daß die übermäßige Anlage von Abzugskanälen zu vermeiden ist, nicht nur um Expansion und Schrumpfung räumlich aneinander anzugleichen (Strack), sondern auch, weil durch den verlorenen Raum des leeren Abzugskanales ein geringerer Expansionsdruck auf den Kautschuk wirksam wird.

3. Im Anschluß daran ist das Kaltstopfen auf jeden Fall abzulehnen. Es gelingt nicht, den Kautschuk so anzudrücken, daß keine Hohlräume im Innern vorhanden wären. Das Volumen des kaltgestopften Kautschuks wird also kleiner sein, als das Volumen des Hohlraumes, in dem er gestopft wird, und es muß

durch den dadurch mangelnden Expansionsdruck zu einem fehlerhaften Vulkanisationsergebnis kommen.

Auch aus den Beobachtungen über den Beginn der Addition und Substitution ergeben sich neue Arbeitsvorschriften:

4. „60-min.-Kautschuk" darf niemals beim Vorwärmen über 95° C erhitzt werden, sonst tritt Vorvulkanisation ein, die die Güte des späteren Werkstückes wesentlich beeinträchtigt.

5. Entsprechend den drei Kernpunkten der Vulkanisation sollten beim Anheizen des Kautschuks diese Punkte langsam überschritten werden, um nicht die an sich schon erhöhte Reaktionsbereitschaft von Wasserstoff und Schwefel noch mehr zu steigern.

Auch die Härte der Gipssorten vermag die Vulkanisation bzw. die Güte des Kautschuks zu beeinflussen.

6. Durch mangelnden Widerstand des Gipses wird der Expansionsdruck geschwächt bzw. aufgehoben. Untersuchungen (Bachhuber u. a.) haben gezeigt, daß die Härte des Gipses — auch der Hartgipse — durch die Vulkanisationstemperatur sinkt; besonders tritt das bei den normalen weißen Gipssorten in Erscheinung. Es ist deshalb bei der Vulkanisation die Verwendung von Hartgipssorten angezeigt.

Um noch einmal den gesamten Arbeitsgang zusammenzufassen, kommt es also darauf an:

1. Gut einzubetten, d. h. entweder Hartgips zu verwenden oder den normalen weißen Gips mit sehr viel Ueberschuß (an Gips) anzurühren, so daß seine Härte um fast das Doppelte gesteigert wird.

2. Möglichst ohne Abzugskanäle zu vulkanisieren.

3. Den Kautschuk so zu stopfen, daß kein Ueberschuß, aber auch kein Mangel an Kautschuk vorhanden ist.

4. Die Küvette höchstens auf 85° C für die langgeheizten und 40° C für die kurzgeheizten Kautschuksorten (Haupt & Co., Würzburg) vorzuwärmen.

5. Während der Vulkanisation die Kesseltemperatur nicht zu schnell ansteigen zu lassen (besondere Vorsicht ist geboten bei 95° C, 113° C und 145° C).

6. Nach Beendigung der normalen Vulkanisationszeit, die mit Manometer und Thermometer kontrolliert werden muß, das Dampfventil auf keinen Fall zu öffnen, da dieses sofort eine Ausdehnung der im Innern des Kautschuks sich befindenden Schwefelwasserstoffblasen mit einem Druck von 7 Atm. bedeuten würde. Dadurch wird der Kautschuk nicht nur porös, sondern auch in seiner Form verändert.

Meine Untersuchungen und die sich daraus ergebenden Vorschriften für die Verarbeitung des Kautschuks können nur ein kleiner Teil von dem sein, was alles bei dem gesamten Arbeitsvorgang — vom Abdrucknehmen beim Patienten bis zum Polieren der fertigen Prothese — zu beachten ist. Wenn in letzter Zeit mit Recht immer wieder versucht wird, den Kautschuk durch andere, besonders durch thermoplastische Werkstoffe zu ersetzen und Kautschuk bezüglich seiner Wirkung auf die Schleimhaut (Strack) als der ungünstigste aller Prothesenbasisstoffe bezeichnet wird, so sind es doch noch verschiedene Gründe, die ihm seine Stellung vorläufig erhalten. Solange wir auf die Verarbeitung des Kautschuks noch angewiesen sind, muß unbedingt versucht werden, den Arbeitsgang soweit zu verbessern, daß das Ergebnis des vulkanisierten Werkstückes zufriedenstellend ist.

Schrifttumsverzeichnis.

Ackermann, Francois: „Contribution à l'étude du caoutchouc dentaire et de sa vulcanisation". Schw. V. f. Z., 1924, 9, 391.

Dittmar, Rudolf: „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze".

Dittmar, Rudolf: „Die Synthese des Kautschuks".

Falck, Karl: „Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte"..

Fröhlich: „Beiträge zur Kautschukvulkanisation". D. M. f. Z., 1933.

Gysi, Alfred: „Kautschukvulkanisation". Schw. V. f. Z., 1921, 2, 99.

Harries, Carl Dietrich: „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten".

Hoffer, Raimund: „Kautschuk und Guttapercha".

Holzapfel: „Chemisch-technische Eigenschaften des Zahnkautschuks für die Prothetik".

Holzapfel: „Kautschuk als Prothesenmaterial", I. u. II. Folge.

Memmler, Karl: „Handbuch der Kautschukwissenschaft".

Ostwald, Wolfgang: „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen".

Pavels: „Das Pröswerden des Kautschuks". Schw. V. f. Z., 1906.

Staudinger, Hermann: „Die hochmolekularen Verbindungen Kautschuk und Guttapercha".

Strack, R. Richard: „Ueber die Problemstellung in der zahnärztlichen Prothetik und neue Wege zu ihrer Lösung, in Besonderheit die Beschreibung des neuen durchsichtigen Prothesenwerkstoffes Gingivist". D. Z. W. 1937, 34, 765.

Wirz, Robert: „Der Einfluß der Vulkanisation des Zahnkautschuks auf dessen Festigkeit". Schw. V. f. Z., 1924, 3, 119.

Lebenslauf.

Erich Bruno Walther Löffler wurde am 18. Juli 1913 in Freital bei Dresden als Sohn des Betriebstechnikers Bruno Löffler und seiner Ehefrau Lina Löffler, geb. Weise, geboren. Seine Religion ist ev.-luth. Nach vier Jahren Volksschulbildung in Reibersdorf bei Zittau besuchte er 1924 das Staatsrealgymnasium mit Höherer Handelsschule zu Zittau, wo er 1931 die Prüfung der Mittleren Reife bestand. Anschließend besuchte er die Deutsche Oberschule zu Bischofswerda/Sa. und erhielt hier 1934 das Reifezeugnis. Von Mai bis Oktober 1934 war Löffler im Arbeitsdienst 5/115 Nimptsch/Schlesien. Im November 1934 begann er das Studium der Zahnheilkunde in Leipzig und bestand im Februar 1936 das Physikum daselbst. Das Studium setzte er in München fort und legte am 12. Mai 1938 die Prüfung des zahnärztlichen Staatsexamens ab. Im gleichen Monat promovierte er zum Dr. med. dent. bei Herrn Prof. Dr. Falck.

Bisher war Löffler als Assistent und Vertreter tätig und befindet sich z. Zt. bei der 13. (E) Batt. Geb.-Art.-Regiment 79, Garmisch-Partenkirchen, um eine dreimonatliche Uebung abzulegen.

Herrn Professor Dr. Falck möchte ich an dieser Stelle nochmals für die freundliche Ueberlassung des Themas danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Strack für die wertvollen Anregungen während der Versuche und der Fertigstellung der Arbeit.